



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

# Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von niedermolekularen Polyamiden

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden aus einem Gemisch aus mindestens einem Lactam und Wasser sowie gewünschtenfalls weiteren Monomereinheiten und/oder üblichen Zusatz- und Füllstoffen unter polyamidbildenden Bedingungen, wobei man das Gemisch der Ausgangsstoffe in einer ersten Reaktionszone in flüssiger Phase erhitzt bis ein Umsatz von mindestens 70 % erreicht ist, und in einer weiteren Reaktionszone adiabatisch entspannt und weiterpolymerisiert.

Des weiteren betrifft die Erfindung niedermolekulares Polycaprolactam mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 14000 g/mol, die Verwendung dieses Polycaprolactams zur Herstellung von stückigem Polycaprolactam und hochmolekularem Polycaprolactam sowie ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polycaprolactam aus diesem niedermolekularen Polycaprolactam.

In der DE-A 24 43 566 wird ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden durch fortlaufendes Bewegen eines Gemisches aus einem oder mehreren Lactamen und 1 bis 15 Gew.-% Wasser sowie gegebenenfalls anderen polyamidbildenden Verbindungen beschrieben, bei dem man das Gemisch der Ausgangsstoffe in einer ersten Reaktionszone auf Temperaturen von 210 bis 330°C erhitzt, in einer weiteren Reaktionszone das Polykondensationsgemisch adiabatisch entspannt und anschließend in weiteren Reaktionsstufen zu hochmolekularen Polyamiden auspolymerisiert, wobei man

- a) das Gemisch der Ausgangsstoffe in der ersten Reaktionszone bei Drücken, die über den entsprechenden Dampfdrücken der Ausgangsstoffe liegen und die Bildung einer Dampfphase verhindern, 5 Minuten bis 2 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 1 Stunde, erhitzt, bis ein Umsatz von mindestens 70 % und vorzugsweise 80 % erreicht ist;
- b) das Polykondensationsgemisch in der zweiten Zone auf Drücke von 1 bis 11 bar, vorzugsweise 1 bis 6 bar, entspannt und unmittelbar anschließend in einer dritten Reaktionszone, vorzugsweise zusammen mit dem bei der Entspannung gebildeten Wasserdampf unter Zufuhr von Wärme und Verdampfen der Hauptmenge des Wassers beim Entspannungsdruck oder einem niedrige-

ren Druck innerhalb von weniger als 10 Minuten, vorzugsweise weniger als 5 Minuten, auf Temperaturen von 250 bis 350°C, vorzugsweise 260 bis 280°C, erhitzt und

- 5 c) das Polymerisationsgemisch in einer vierten Reaktionszone vom Wasserdampf abtrennt und in weiteren Reaktionsstufen zu hochmolekularen Polyamiden auspolymerisiert.

Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, daß die Schmelzviskosität des so hergestellten Polycaprolactams zu hoch ist. So führt eine hohe Schmelzviskosität in der Regel zu Problemen bei der Förderung der Schmelze und bei der Abführung von Reaktionswärme. Aufgrund dieser Probleme entstehen in der Regel Anbackungen innerhalb des Reaktorsystems, was unter anderem zu Qualitätsminderungen führt. Des weiteren ist die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens nach der DE-A 24 43 566 zu niedrig. Ferner ist niedermolekulares Polycaprolactam mit einem Umsatz von größer als 85 % nach der DE-A 24 43 566 nicht zugänglich.

- 20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyamiden zur Verfügung zu stellen, das diese Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden aus einem Gemisch aus mindestens einem Lactam und Wasser sowie gewünschtenfalls weiteren Monomereinheiten und/oder üblichen Zusatz- und Füllstoffen unter polyamidbildenden Bedingungen gefunden, wobei man das Gemisch der Ausgangsstoffe in einer ersten Reaktionszone in flüssiger Phase erhitzt bis ein Umsatz von mindestens 70 % erreicht ist, und in einer weiteren Reaktionszone adiabatisch entspannt und weiterpolymerisiert, indem man in der ersten Reaktionszone 0,5 bis 7 Gew.-% Wasser einsetzt, auf Temperaturen im Bereich von 220 bis 310°C erhitzt und polymerisiert, bis ein Umsatz von mindestens 85% erreicht ist, und in der zweiten Reaktionszone nach dem Entspannen bei Temperaturen im Bereich von 215 bis 300°C ohne Zuführung von Wärme weiterpolymerisiert.

Des weiteren wurden niedermolekulares Polycaprolactam mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 14000 g/mol, die Verwendung dieses Polycaprolactams zur Herstellung von stückigem Polycaprolactam und hochmolekularem Polycaprolactam sowie ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polycaprolactam aus diesem niedermolekularen Polycaprolactam gefunden.

Als Lactam kann man beispielsweise Caprolactam, Önanthlactam, Capryllactam und Lauryllactam sowie deren Mischungen, bevorzugt Caprolactam, einsetzen.

- 5 Als weitere Monomereinheiten kann man beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure, Diamine wie C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-
- 10 diamine, insbesondere mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Hexamethylendiamin, Tetramethylendiamin oder Octamethylendiamin, ferner m-Xylylendiamin, Bis-(4-aminophenyl)methan, Bis-(4-aminophenyl)-propan-2,2 oder Bis-(4-aminocyclohexyl)methan, sowie Mischungen von Dicarbonsäuren und Diaminen jeweils für sich in
- 15 beliebigen Kombinationen, im Verhältnis zueinander jedoch vorteilhaft im äquivalenten Verhältnis wie Hexamethylendiammoniumadipat, Hexamethylendiammoniumterephthalat oder Tetramethylendiammoniumadipat, bevorzugt Hexamethylendiammoniumadipat und Hexamethylendiammoniumterephthalat, in Mengen im Bereich von
- 20 0 bis 60, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, einsetzen. Besondere technische Bedeutung haben Polycaprolactam und Polyamide, die aus Caprolactam, Hexamethylendiamin sowie Adipinsäure, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure aufgebaut sind, erlangt.

25

- In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Caprolactam und Hexamethylendiammoniumadipat ("AH-Salz") ein, wobei man das AH-Salz als wäßrige Lösung verwendet. Üblicherweise wählt man das Molverhältnis von Caprolactam zu AH-Salz im Bereich von
- 30 99,95:0,05 bis 80:20, bevorzugt von 95:5 bis 85:15.

- Als übliche Zusatz- und Füllstoffe kann man Pigmente wie Titan-  
dioxid, Siliciumdioxid oder Talk, Kettenregler wie aliphatische  
und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren wie Propionsäure oder
- 35 Terephthalsäure, Stabilisatoren wie Kupfer(I)halogenide und Alkalimetallhalogenide, Nukleierungsmittel wie Magnesiumsilikat oder Bornitrid, Katalysatoren wie phosphorige Säure sowie Anti-oxidantien in Mengen im Bereich von 0 bis 5, bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, ein-
- 40 setzen. Die Additive setzt man in der Regel vor dem Granulieren und vor, während oder nach, bevorzugt nach der Polymerisation zu.

- Das erfindungsgemäße Verfahren führt man in der Regel so aus, daß man ein Gemisch aus Lactam und 0,5 bis 7, bevorzugt von 1 bis
- 45 4,5, besonders bevorzugt von 2 bis 3 Gew.-% Wasser, das zweckmäßig auf eine Temperatur im Bereich von 75 bis 90°C vorgeheizt ist, in ein Reaktionsgefäß leitet, wobei man das Reaktionsgemisch

auf eine Temperatur im Bereich von 220 bis 310, vorzugsweise von 240 bis 290°C, erhitzt.

- Vorteilhaft besitzt das Reaktionsgefäß Einbauten wie geordnete
- 5 Mischelemente (z.B. sogenannte Sulzerpackungen) oder ungeordnete Mischelemente wie Füllkörper (z.B. Raschigringe, Kugeln oder Pallringe), damit vorzugsweise eine Mindestverweildauer der Monomeren in der Schmelze (zwecks Erzielung eines hohen Umsatzes) gewährleistet ist, und Zonen, in denen kein oder nur ein minimaler
- 10 Transport der Schmelze erfolgt ("Totzonen") sowie eine Rückvermischung möglichst vermieden werden.

- Den Reaktionsdruck wählt man erfindungsgemäß so, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt. Dies ist vorteilhaft, da
- 15 die Ausbildung von Gaspolstern im allgemeinen ein Pulsieren der Strömung bewirkt, was eine Rückvermischung und ein ungleichmäßiges Polymerisieren zur Folge haben würde. Der Druck liegt hierbei in der Regel im Bereich von 5 bis 30, vorzugsweise von 8 bis 18 bar (absolut).

20

- Die Verweilzeit, die im wesentlichen von Temperatur, Druck und Wassergehalt des Reaktionsgemisches abhängt, wählt man erfindungsgemäß im Bereich von 2 bis 4 h, bevorzugt von 2 bis 2,5 h. Bei Reaktionszeiten von weniger als 2 h und einem Wassergehalt
- 25 unter 1 Gew.-% erhält man im allgemeinen nur Umsätze geringer als 86 %. Reaktionszeiten von mehr als 4 h führen im allgemeinen zu schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten, was zudem mit größeren und technisch aufwendigeren Reaktoren einhergeht.

- 30 Bei Einsatz von Caprolactam erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise nach der ersten Reaktionszone ein Polycaprolactam mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 9000, bevorzugt von 5000 bis 6700 g/mol. Die Endgruppensummenkonzentration liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 220 bis
- 35 670, vorzugsweise von 300 bis 400 mmol/kg, die Schmelzviskosität im Bereich von 100 bis 10000, bevorzugt von 200 bis 4000 mPas (bei 270°C).

Der Umsatz (berechnet aus dem Extraktgehalt, wobei

40

$$\text{Umsatz} = 100 - \text{Extraktgehalt}$$

- gilt) beträgt erfindungsgemäß mindestens 85 %, bevorzugt größer als oder gleich 87 %, besonders bevorzugt größer als oder gleich
- 45 89 %.

Erfindungsgemäß entspannt man das unter Druck stehende Reaktionsgemisch adiabatisch, d.h. man führt eine Entspannung durch, bei der die zur Verdampfung erforderliche Wärme nicht von außen zugeführt wird, in einer zweiten Reaktionszone, wobei der Druck in  
15 der zweiten Reaktionszone in der Regel im Bereich von 0,1 mbar bis 1,1 bar gewählt wird, bevorzugt im Bereich von 500 bis 1050 mbar. Im allgemeinen kühlt sich hierbei das Reaktionsgemisch aus der ersten Reaktionszone auf Temperaturen im Bereich von 215 bis 300°C ab, bevorzugt von 235 bis 265°C.

10

Des weiteren entfernt man zweckmäßig mit dem Wasserdampf flüchtige Bestandteile wie das eingesetzte Lactam und weitere Monomereinheiten sowie wasserdampfgefährliche Oligomere davon in der zweiten Reaktionszone. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform  
15 führt man die flüchtigen Bestandteile kontinuierlich quantitativ in den Prozeß zurück, d.h. vorzugsweise in die erste Reaktionszone.

Die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 60 Minuten, bevorzugt von 3 bis  
20 30 Minuten.

Bei Einsatz von Caprolactam erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise nach der zweiten Reaktionszone ein Polycaprolactam mit einem Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis  
25 14000, bevorzugt von 6000 bis 12000 g/mol. Die Endgruppensummenkonzentration liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 140 bis 670, vorzugsweise von 170 bis 330 mmol/kg, die Schmelzviskosität im Bereich von 100 bis 10000, bevorzugt von 200 bis 4000 mPas  
30 (bei 270°C).

In der Regel erhält man nach der zweiten Reaktionszone ein Polycaprolactam, das nach üblichen Methoden stückig gemacht werden kann, beispielsweise indem man das Polymere in Form von Schmelzprofilen austrägt, anschließend durch ein Wasserbad leitet und  
35 hierbei abkühlt und dann granuliert.

Das erfindungsgemäß erhaltene Polycaprolactam kann man nach an sich bekannten Methoden extrahieren und anschließend oder gleichzeitig zu hochmolekularem Polycaprolactam umsetzen.  
40

Beispielsweise kann man das erfindungsgemäße Polycaprolactam mit Wasser im Gegenstrom extrahieren (s. DD-A 206999). Die gewünschte Viskositätszahl des Endprodukts, die in der Regel im Bereich von  
45 140 bis 350 ml/g liegt, kann man in an sich bekannter Weise durch Trocknung beziehungsweise bei der Temperung in fester Phase durch Polykondensation einstellen.

Eine weitere Möglichkeit der Weiterverarbeitung ist die Gasphasenextraktion (s. EP-A 284968) mit gleichzeitigem Molekulargewichtsaufbau, bei der mittels überhitztem Wasserdampf gleichzeitig extrahiert und getempert werden kann. Die gewünschte Viskositätszahl des Endprodukts liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 140 bis 350 ml/g.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren liegen u.a. darin, daß der Extraktgehalt und die Schmelzviskosität des erfindungsgemäß hergestellten Polyamids niedrig sind.

Gleichzeitig wird dadurch, daß bereits das niedermolekulare Polyamid extrahiert wird - und nicht erst das hochmolekulare Polyamid - eine deutliche Verkürzung sowohl der Extraktionszeit als auch der gesamten Herstellzeit der Polyamide und somit eine hohe Raumzeit-Ausbeute erreicht.

Zudem werden in den beiden Reaktionszonen die Prozeßwärmen optimal technisch genutzt. Beispielhaft genannt (in Bezug auf die DE-A 24 43 566) seien die Nutzung der freiwerdenden Reaktionswärme bei der Aufheizung der ersten Reaktionszone und der Wegfall der üblicherweise erforderlichen Zufuhr von Wärme in der zweiten Reaktionszone. Zusätzlich weisen die erfindungsgemäß erhältlichen Polymere aufgrund ihres relativ geringen Molekulargewichtes und ihrer gleichzeitig hohen Endgruppensummenkonzentration eine hohe Reaktivität auf, die bei der Weiterverarbeitung zur Verfügung steht. Beispiele hierfür sind die reaktive Anbindung des erfindungsgemäßen Polyamids an Füllstoffe wie Glasfasern und andere Additive und die Herstellung von Blockcopolymeren durch Mischen im schmelzflüssigen Zustand mit weiteren Polymeren.

#### Beispiele

Die Bestimmung der Carboxylendgruppen erfolgte durch acidimetrische Titration (Doppelbestimmung). Hierzu wurden zunächst Blindwert und Faktor bestimmt, dann die Messung mit dem zu untersuchenden Polyamid wiederholt und hieraus der Endgruppengehalt ermittelt.

40

Zur Bestimmung des Blindwertes wurden 30 ml destillierter Benzylalkohol auf einer Heizplatte unter Zugabe von einigen Glas-Siedekugeln 15 Minuten am Rückfluß gekocht und anschließend heiß nach Zugabe von 6 Tropfen Indikator (50 mg Kresolrot in 50 ml n-Propanol p.A. gelöst) mit der Titrierlösung (80 ml 0,5 m methanolische KOH-Lösung/860 ml n-Propanol mit Hexanol auf 2000 ml aufgefüllt) bis zum Umschlag (gelb-grau) titriert.



Zur Bestimmung des Faktors wurde der Versuch wiederholt, mit dem Unterschied, daß 0,015 g AH-Salz zum Benzylalkohol zugegeben wurden. Der Faktor errechnete sich aus Einwaage AH-Salz : [Verbrauch - Blindwert : 131.2].

5

Zur Probenbestimmung wurde der Versuch mit 0,5 g des zu untersuchenden Polyamids wiederholt.

Aus [Verbrauch - Blindwert] x Faktor : Einwaage errechnete sich  
10 dann der Carboxylendgruppengehalt in mmol/kg.

Die Bestimmung der Aminoendgruppen erfolgte durch acidimetrische Titration (Doppelbestimmung). Hierzu wurden zunächst Blindwert und Faktor bestimmt, dann die Messung mit dem zu untersuchenden  
15 Polyamid wiederholt und hieraus der Endgruppengehalt ermittelt.

Zur Bestimmung des Blindwertes wurden 25 ml eines Lösungsmittelgemisches (1000 g Phenol p.A./ 540 g Methanol p.A./ 1 ml 0,1 m methanolische KOH- Lösung) auf einer Magnetührplatte bei 150 bis  
20 160°C 25 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf Handwärme wurden 2 Tropfen Indikator (0,1 g Benzylorange/ 10 ml Methanol p.A. mit Ethylenglykol auf 100 ml aufgefüllt + 500 mg Methylenblau/ 5 ml Methanol p.A. mit Ethylenglykol auf 50 ml aufgefüllt) zum Lösungsmittelgemisch zugegeben und mit  
25 der Titrierlösung (3,44 ml 70 gew.-%ige Perchlorsäure/ 200 ml Methanol p.A. mit Ethylenglykol auf 2000 ml aufgefüllt) bis zum Umschlag (grün-grau) titriert.

Zur Faktorbestimmung wurde der Versuch mit 25 ml Faktorerlösung  
30 (0,16 g getrocknetes AH-Salz gelöst in 500 ml Lösungsmittelgemisch) anstelle des reinen Lösungsmittelgemisches wiederholt. Der Faktor errechnete sich dann aus Einwaage AH-Salz : [Verbrauch - Blindwert : 131.2].

35 Zur Probenbestimmung wurde der Versuch mit 0,5 g des zu untersuchenden Polyamids, gelöst in 25 ml des Lösungsmittelgemisches, wiederholt.

Aus [Verbrauch - Blindwert] x Faktor : Einwaage errechnete sich  
40 dann der Aminoendgruppengehalt in mmol/kg.

Die Schmelzviskosität wurde in einem Rotationsviskosimeter (Haake RV2) bei 270°C bestimmt.

Molekulargewichte (MG) wurden aus den Endgruppengehalten (in mmol/kg) nach

$$5 \quad \text{MG (Polymer)} = \left[ 1: \frac{\text{Endgruppensummenkonzentration}}{2} \right] \times 10^6 \text{ [g/mol]}$$

errechnet.

- 10 Die Lösungsviskosität wird angegeben durch die Viskositätszahl VZ, die die relative Erhöhung der Viskosität eines Lösungsmittels durch 0,1 bis 1,0 g/100 ml gelöstes Polymer, geteilt durch die Konzentration in g/100 ml angibt. Die Viskositätszahlen steigen mit dem Polymerisationsgrad an.

15

$$VZ = \left( \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C}$$

20

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \text{Viskositätsverhältnis mit}$$

$\eta$  = Viskosität der Polymerlösung definierter Konzentration

25  $\eta_0$  = Viskosität des Lösungsmittels

Die Lösungsviskosität wurde bei einer Temperatur von 25°C bestimmt.

- 30 Zur Bestimmung des Extraktgehaltes wurden jeweils 10 g des jeweiligen Polyamids in 150 ml Methanol für 16 h am Rückfluß erhitzt.

- Danach wurde die noch warme Probe (ca. 50 bis 60°C) über einen Faltenfilter von Feststoffanteilen befreit, wobei der Filtrationsrückstand 3mal mit je 25 ml Methanol nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde in einen mit mehreren Glassiedekugeln versehenen, analytisch gewogenen Stehkolben eingetragen und im Ölbad bei einer Badtemperatur von max. 110°C eingedampft. Der im Kolben verbleibende Extrakt wurde anschließend, nach gründlicher äußerer  
40 Reinigung des Kolbens, im Vacuumtrockenschrank 2 h bei 60°C im Wasserstrahlvacuum (20 - 30 Torr) von noch anhaftendem Methanol befreit, dann im Exsikkator abgekühlt und hiernach analytisch ausgewogen.

45

## Beispiel 1

Aus einer beheizten Pumpenvorlage mit einer Temperatur von 80°C wurden unter Stickstoffspülung bei einem Druck von 1050 mbar  
5 20,4 l/h Caprolactamschmelze mit einem Wassergehalt von 2 Gew.-% mittels Pumpe einem beheizten Wärmetauscher mit einer Austauschfläche von 6 m<sup>2</sup> und einer Eingangstemperatur von 270°C zugeführt und innerhalb von 2 Minuten auf eine Temperatur von 260°C aufgeheizt. Der Druck an der Druckseite der Pumpe betrug 15 bar;  
10 der Zulauf war einphasig flüssig.

Die Zulauflösung wurde kontinuierlich durch ein zylindrisches Rohr mit einer Länge von 5000 mm und einem Innendurchmesser von 130 mm, das mit 5 mm Raschig-Ringen mit Steg gefüllt war,  
15 gepumpt, wobei die mittlere Verweilzeit 2,5 h betrug.

Das zylindrische Rohr wurde mit einem Wärmeträgeröl auf 270°C erhitzt. Die Produkttemperatur am Rohrende betrug 270°C. Der Druck, bei der das Reaktionsgemisch noch einphasig flüssig war,  
20 betrug 10 bar. Das Produkt, welches am Ende des zylindrischen Rohres unter Druck entnommen wurde, besaß die folgenden analytischen Kenndaten:

Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in  
25 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 57 ml/g; Säureendgruppen = 157 mmol/kg; Aminoendgruppen = 155 mmol/kg; Extrakt = 10,5 %; Schmelzviskosität (einphasig flüssig unter Druck bei 270°C im Rotationsviskosimeter) = 280 mPas.

30 Über ein Regelventil wurde das Reaktionsgemisch kontinuierlich in ein schutzbeheiztes Abscheidegefäß auf Atmosphärendruck entspannt, wobei das Reaktionsgemisch zweiphasig wurde und die Temperatur durch adiabatische Wasserverdampfung um 8°C auf 262°C abkühlte.

35 Im Sumpf des Abscheidegefäßes wurde ein schmelze-flüssiges Präpolymere mit den folgenden analytischen Kenndaten erhalten:

Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in  
40 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 81 ml/g; Säureendgruppen = 99 mmol/kg; Aminoendgruppen = 102 mmol/kg; Extrakt = 9,7 %; Schmelzviskosität (270°C) = 350 mPas.

Die gasförmigen Brüden bestanden aus 70 Gew.-% Wasser und aus  
45 30 Gew.-% wasserdampf-flüchtigen Anteilen (die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgte durch Bestimmung des Brechungsindex des Lactamgehaltes im Brüdenkondensat bei 25°C, wobei eine Eich-

kurve mit verschiedenen Caprolactam/Wasser-Verhältnissen zugrundegelegt wurde) und wurden am Kopf des Abscheidegefäßes abgeführt, dann in einem Kondensator verflüssigt und anschließend zur Ansatzzubereitung verwendet.

5

Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurde das Präpolymere kontinuierlich mit einer Schmelzepumpe aus dem Abscheidegefäß über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen extrahiert, im Wasserbad verfestigt und granuliert. Das so herge-

10 stellte Präpolymere wurde anschließend analog zum Stand der Technik (s. DD-A 206 999) mit Wasser im Gegenstrom extrahiert und solange getempert, bis ein Molekulargewicht von 28500 g/mol erreicht war.

## 15 Beispiel 2

Aus einer beheizten Pumpenvorlage mit einer Temperatur von 80°C wurden unter Stickstoffspülung bei einem Druck von 1050 mbar 20,4 l/h Caprolactamschmelze mit einem Wassergehalt von 2 Gew.-%  
20 mittels Pumpe einem beheizten Wärmetauscher mit einer Austauschfläche von 6 m<sup>2</sup> und einer Eingangstemperatur von 270°C zugeführt und innerhalb von 2 Minuten auf eine Temperatur von 260°C aufgeheizt. Der Druck an der Druckseite der Pumpe betrug 15 bar; der Zulauf war einphasig flüssig.

25

Die Zulauflösung wurde kontinuierlich durch ein zylindrisches Rohr mit einer Länge von 5000 mm und einem Innendurchmesser von 130 mm, das mit 5 mm Raschig-Ringen mit Steg gefüllt war, gepumpt, wobei die mittlere Verweilzeit 2,5 h betrug.

30

Das zylindrische Rohr wurde mit einem Wärmeträgeröl auf 270°C erhitzt. Die Produkttemperatur am Rohrende betrug 270°C. Der Druck, bei der das Reaktionsgemisch noch einphasig flüssig war, betrug 10 bar. Das Produkt, welches am Ende des zylindrischen

35 Rohres unter Druck entnommen wurde, besaß die folgenden analytischen Kenndaten:

Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 53 ml/g; Säureendgruppen

40 = 166 mmol/kg; Aminoendgruppen = 166 mmol/kg; Extrakt = 10,3 %; Schmelzviskosität (einphasig flüssig unter Druck bei 270°C) = 260 mPas.

Über ein Regelventil wurde das Reaktionsgemisch kontinuierlich in  
45 ein schutzbeheiztes Abscheidegefäß auf Atmosphärendruck entspannt, wobei das Reaktionsgemisch zweiphasig wurde. An dieser Stelle wurde über ein Zuführungsrohr überhitzter Wasserdampf

isotherm (270°C) in die Schmelze geleitet, wobei Caprolactam und weitere wasserdampf-flüchtige Anteile wie ein Teil der Oligomeren des Caprolactams mit dem Dampf ausgetragen wurden.

- 5 Im Sumpf des Abscheidegefäßes wurde ein schmelze-flüssiges Präpolymere mit den folgenden analytischen Kenn-daten erhalten:

Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 91 ml/g; Aminoendgruppen = 10 95 mmol/kg; Extrakt = 4,8 %.

- Die gasförmigen Brüden bestanden aus 80 Gew.-% Wasser und aus 20 Gew.-% wasserdampf-flüchtigen Anteilen und wurden am Kopf des Abscheidegefäßes abgeführt und in einer Kolonne aufgetrennt. Der 15 Kolonnensumpf wurde zur Ansatzzubereitung verwendet und das Kopfprodukt nach Aufheizen aus 270°C in den zweiten Reaktorteil zurückgeführt.

- Das Präpolymere wurde kontinuierlich mit einer Schmelzepumpe aus 20 dem Abscheidegefäß über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen ausgetragen, im Wasserbad verfestigt und granuliert. Das so hergestellte Präpolymere wurde anschließend analog zum Stand der Technik (s. DD-A 206 999) mit Wasser im Gegenstrom extrahiert und solange getempert, bis ein Molekulargewicht von 25 33500 g/mol (VZ = 250 ml/g (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure), Endgruppensummenkonzentration = 60 mmol/kg) erreicht war.

### Beispiel 3

30

- Aus einer beheizten Pumpenvorlage mit einer Temperatur von 80°C wurden unter Stickstoffspülung bei einem Druck von 1050 mbar 20,4 l/h Caprolactamschmelze mit einem Wassergehalt von 2 Gew.-% mittels Pumpe einem beheizten Wärmetauscher mit einer Austausch- 35 fläche von 6 m<sup>2</sup> und einer Eingangstemperatur von 270°C zugeführt und innerhalb von 2 Minuten auf eine Temperatur von 260°C aufgeheizt. Der Druck an der Druckseite der Pumpe betrug 15 bar; der Zulauf war einphasig flüssig.

- 40 Die Zulauflösung wurde kontinuierlich in ein zylindrisches Rohr mit einer Länge von 5000 mm und einem Innendurchmesser von 130 mm, das mit 5 mm Raschig-Ringen mit Steg gefüllt war, gepumpt, wobei die mittlere Verweilzeit 2,5 h betrug.

- 45 Das zylindrische Rohr wurde mit einem Wärmeträgeröl auf 270°C erhitzt. Die Produkttemperatur am Rohrende betrug 270°C. Der Druck, bei der das Reaktionsgemisch noch einphasig flüssig war,

betrug 10 bar. Das Produkt, welches am Ende des zylindrischen Rohres unter Druck entnommen wurde, besaß die folgenden analytischen Kenndaten:

- 5 Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 55 ml/g; Säureendgruppen = 162 mmol/kg; Aminoendgruppen = 158 mmol/kg; Extrakt = 10,4 %; Schmelzviskosität (einphasig flüssig unter Druck bei 270°C) = 280 mPas.

10

Über ein Regelventil wurde das Reaktionsgemisch kontinuierlich in ein schutzbeheiztes Abscheidegefäß auf einen Druck von 90 mbar entspannt, wobei das Reaktionsgemisch zweiphasig wurde und die Temperatur durch adiabatische Wasserverdampfung um 12°C auf 258°C

15 abkühlte.

Im Sumpf des Abscheidegefäßes wurde ein schmelze-flüssiges Präpolymere mit den folgenden analytischen Kenndaten erhalten:

- 20 Viskositätszahl (gemessen als 0,55 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) = 75 ml/g; Säureendgruppen = 117 mmol/kg; Aminoendgruppen = 121 mmol/kg; Extrakt = 2,5 %.

Die gasförmigen Brüden bestanden aus 42 Gew.-% Wasser und aus

- 25 58 Gew.-% wasserdampf-flüchtigen Anteilen und wurden am Kopf des Abscheidegefäßes abgeführt, dann in einem Kondensator verflüssigt und anschließend zur Ansatzzubereitung verwendet.

Das Präpolymere wurde kontinuierlich mit einer Schmelzepumpe aus dem Abscheidegefäß über eine Düse in ein Wasserbad in Form von Schmelzprofilen ausgetragen, im Wasserbad verfestigt und granuliert. Das so hergestellte Präpolymere wurde anschließend analog zum Stand der Technik (s. DD-A 206 999) mit Wasser im Gegenstrom extrahiert und anschließend solange getempert, bis eine Viskosi-

- 35 tätszahl von 192 ml/g erreicht war.

#### Beispiel 4 - Extraktion mit Methanol

- Jeweils 10 g niedermolekulares Polycaprolactam (A) (hergestellt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß 0,15 Gew.-% Propionsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, dem Monomere ngemisch zugesetzt wurden) und jeweils 10 g hochmolekulares Polycaprolactam (B) (erhalten durch Reaktion von Caprolactam mit 0,5 Gew.-% Wasser, bei einer Verweilzeit von 13 h im VK-Rohr, wobei die Kopf-temperatur 259°C und die Rohrtemperatur 260 bis 280°C betrug) wurden in 150 ml Methanol für jeweils eine bestimmte Zeit (siehe Tabelle 2) am Rückfluß erhitzt.

- Danach wurde die noch warme Probe (ca. 50 bis 60°C) über einen Faltenfilter von Feststoffanteilen befreit, wobei der Filtrationsrückstand 3mal mit je 25 ml Methanol nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde in einen mit mehreren Glassiedekugeln versehenen, analytisch gewogenen Stehkolben eingetragen und im Ölbad bei einer Badtemperatur von max. 110°C eingedampft. Der im Kolben verbleibende Extrakt wurde anschließend, nach gründlicher äußerer Reinigung des Kolbens, im Vacuumtrockenschrank 2 h bei 60°C im Wasserstrahlvacuum (20 - 30 Torr) von noch anhaftendem Methanol befreit, dann im Exsikkator abgekühlt und hiernach analytisch ausgewogen.

Tabelle 1: Analytische Kenndaten der Extraktionsproben

15

	Probe A	Probe B
Viskositätszahl / g/ml	67	158
Molmasse / g/mol	8100	22000

20 Tabelle 2: Vergleich der Proben bei der Extraktion mit Methanol

	Extraktionszeit / h	Probe A	Probe B
	0	0	0
25	0,5	9,4	8,4
	1	9,6	8,2
	2	10,0	8,5
	3	10,0	9,5
30	5	10,1	9,7
	6	10,3	9,7
	7	10,2	9,8
	9	10,4	10,0
35	12	10,3	9,9
	16	10,3	10,0
	20	10,3	10,3

- Die Extraktionszeit bis zum Erreichen eines konstanten Endwertes der niedermolekularen Probe A betrug 6 bis 7 h, während die der Probe B 20 h betrug.

## 14

## Beispiel 5 - Extraktion mit Wasser

Der Versuch von Beispiel 4 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von Methanol Wasser als Extraktionsmittel verwendet wurde.

Tabelle 3: Analytische Kenndaten der Extraktionsproben

10		Probe A	Probe B
	Viskositätszahl / g/ml	67	158
	Molmasse / g/mol	8100	22000

Tabelle 4: Vergleich der Proben bei der Extraktion mit Wasser

15

	Extraktionszeit / h	Probe A	Probe B
	0	0	0
	0,5	4,1	3,0
20	2	7,3	-
	3	8,0	6,3
	5	8,9	8,2
	6	9,6	8,6
25	7	9,7	8,6
	9	-	8,6
	12	-	9,0
	16	9,7	9,3
30	20	-	9,7

Die Extraktionszeit bis zum Erreichen eines konstanten Endwertes der niedermolekularen Probe A betrug 6 bis 7 h, während die der Probe B 20 h betrug.

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden aus  
5 einem Gemisch aus mindestens einem Lactam und Wasser sowie  
gewünschtenfalls weiteren Monomereinheiten und/oder üblichen  
Zusatz- und Füllstoffen unter polyamidbildenden Bedingungen,  
wobei man das Gemisch der Ausgangsstoffe in einer ersten  
10 Reaktionszone in flüssiger Phase erhitzt bis ein Umsatz von  
mindestens 70% erreicht ist, und in einer weiteren Reaktions-  
zone adiabatisch entspannt und weiterpolymerisiert, dadurch  
gekennzeichnet, daß man in der ersten Reaktionszone 0,5 bis  
15 7 Gew.-% Wasser einsetzt, auf Temperaturen im Bereich von 220  
bis 310°C erhitzt und polymerisiert bis ein Umsatz von minde-  
stens 85% erreicht ist, und in der zweiten Reaktionszone nach  
dem Entspannen bei Temperaturen im Bereich von 215 bis 300°C  
ohne Zuführung von Wärme weiterpolymerisiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
20 in der ersten Reaktionszone eine Verweilzeit von 2 bis 4 h  
einhält.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man die Schmelze nach der zweiten Reaktionszone in  
25 die feste Phase überführt und die flüchtigen Bestandteile in  
die erste Reaktionszone zurückführt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß man das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus  
30 der ersten Reaktionszone in der zweiten Reaktionszone auf  
einen Druck im Bereich von 0,1 mbar bis 1,1 bar entspannt.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Temperatur in der zweiten Reaktionszone 5 bis  
35 20°C niedriger ist als in der ersten Reaktionszone.
6. Polycaprolactam, erhältlich nach der ersten Reaktionszone  
nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, mit einem  
Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 9000 g/mol.  
40
7. Polycaprolactam, erhältlich nach der zweiten Reaktionszone  
nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, mit einem  
Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 14000 g/mol.

8. Verwendung von Polycaprolactam gemäß den Ansprüchen 6 und 7 zur Herstellung von stückigem Polycaprolactam.
9. Verwendung von Polycaprolactam gemäß den Ansprüchen 6 bis 8 zur Herstellung von hochmolekularem Polycaprolactam.
10. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polycaprolactam durch Polykondensation von niedermolekularem Polycaprolactam, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycaprolactam gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 oder hergestellt nach einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in der Gasphase extrahiert und gleichzeitig in fester Phase nachkondensiert oder in an sich bekannter Weise extrahiert und in fester Phase nachkondensiert.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 94/01998

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C08G69/16 C08G69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 530 592 (UBE) 10 March 1993 ---	
A	FR,A,2 284 627 (BASF) 9 April 1976	
A	& DE,A,24 43 566 (BASF) 1 April 1976 cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 1994

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0530592	10-03-93	JP-A- 5051446	02-03-93
		US-A- 5283315	01-02-94
-----			
FR-A-2284627	09-04-76	DE-A- 2443566	01-04-76
		BE-A- 833373	12-03-76
		CA-A- 1056991	19-06-79
		GB-A- 1516179	28-06-78
		JP-A- 51053597	12-05-76
		NL-A- 7510409	16-03-76
		US-A- 4049638	20-09-77
-----			
DE-A-2443566	01-04-76	BE-A- 833373	12-03-76
		CA-A- 1056991	19-06-79
		FR-A, B 2284627	09-04-76
		GB-A- 1516179	28-06-78
		JP-A- 51053597	12-05-76
		NL-A- 7510409	16-03-76
		US-A- 4049638	20-09-77
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 94/01998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEBIETES  
IPK 6 C08G69/16 C08G69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 530 592 (UBE) 10. März 1993 ----	
A	FR,A,2 284 627 (BASF) 9. April 1976	
A	& DE,A,24 43 566 (BASF) 1. April 1976 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01998

Im Recherchereport angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0530592	10-03-93	JP-A- 5051446	02-03-93
		US-A- 5283315	01-02-94
-----			
FR-A-2284627	09-04-76	DE-A- 2443566	01-04-76
		BE-A- 833373	12-03-76
		CA-A- 1056991	19-06-79
		GB-A- 1516179	28-06-78
		JP-A- 51053597	12-05-76
		NL-A- 7510409	16-03-76
		US-A- 4049638	20-09-77
-----			
DE-A-2443566	01-04-76	BE-A- 833373	12-03-76
		CA-A- 1056991	19-06-79
		FR-A, B 2284627	09-04-76
		GB-A- 1516179	28-06-78
		JP-A- 51053597	12-05-76
		NL-A- 7510409	16-03-76
		US-A- 4049638	20-09-77
-----			